



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

RECEIVED

APR 20 2005

IPO

GENERAL ELECTRIC CO.

(11)

EP 0 697 275 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.02.1996 Patentblatt 1996/08

(21) Anmeldenummer: 95112675.4

(22) Anmeldetag: 11.08.1995

(51) Int. Cl.⁶: B29C 70/08, B29C 70/34
// B32B5/02, B29K67:00,
B29K77:00, B29K101:12,
B29K105:08, B29K105:10,
B29K105:12

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: 20.08.1994 DE 4429599

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Schlarb, Alois, Dr.
D-67146 Deidesheim (DE)
- Ittemann, Peter, Dr.
D-68623 Lampertheim (DE)
- Dittmar, Harri
D-67271 Battenberg (DE)
- Wald, Hans Hubert
D-67071 Ludwigshafen (DE)

(54) Biegesteifer Faserverbundwerkstoff

(57) Die Erfindung betrifft einen biegesteifen, flächigen Faserverbundwerkstoff aus einer Thermoplastmatrix und Verstärkungsfasern, bestehend aus zwei Deckschichten A aus Glasfasergewebe mit einem Flächengewicht von 60 bis 800 gm⁻², das in eine Thermoplastmatrix eingebettet ist, und einer Kernschicht aus der Thermoplastmatrix, die Glasfasern mit ungerichteter Faserorientierung enthalten kann. Bevorzugt enthält die Kernschicht zwei Glasmatten, die mit den Glasgeweben der Deckschichten vernadelt sind.

EP 0 697 275 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen biegesteifen, flächigen Verbundwerkstoff mit einer Dicke von 1,2 bis 3 mm und einem Flächengewicht von 1000 bis 3200 g m⁻², bestehend aus einer Thermoplastmatrix und Verstärkungsfasern.

Flächige Verbundwerkstoffe aus einer Thermoplastmatrix und darin eingelagerten Verstärkungsfasern, z.B. in Form von Fasermatten, Fasergelegen und Fasergeweben, sind bekannt. Bei Verwendung von Verstärkungsgeweben erhält man besonders biegesteife Verbundwerkstoffe, die jedoch umso teurer werden, je höher das Flächengewicht der eingesetzten Glasfasergewebe ist. Für den Einsatz im Automobilbau, insbesondere zur Herstellung spezieller Karosserieteile werden in Konkurrenz zu Aluminium-Verbundwerkstoffe benötigt, die billig sind, eine hohe Biegesteifigkeit aufweisen und ein niedriges Flächengewicht haben.

Der Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, derartige Verbundwerkstoffe auf Basis von glasfaserverstärkten Thermoplasten zu entwickeln.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch Verbundwerkstoffe mit Sandwichstruktur, welche Deckschichten mit Glasfasergeweben aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein biegesteifer, flächiger Faserverbundwerkstoff mit einer Dicke von 1,2 bis 3 mm, bestehend aus einer Thermoplastmatrix und Verstärkungsfasern, mit folgenden Schichtaufbau:

A) zwei Deckschichten aus Glasfasergewebe mit einem Flächengewicht von jeweils 60 bis 800 g m⁻², eingebettet in eine Thermoplastmatrix, wobei der Glasfasergehalt 20 bis 60 Gew.-% beträgt,

B) eine Kernschicht aus Thermoplastmatrix, die gegebenenfalls bis zu 50 Gew.-% Glasfasern mit ungerichteter Faserorientierung enthalten kann.

In der DE-A 35 35 272 ist die Verwendung genadelter Gewebe oder Gelege als textile Flächengebilde für die Herstellung von thermoplastisch verformbarem Halbzeug beschrieben. Durch die Nadelung wird die Durchtränkung der eng aneinander anliegenden unidirektional orientierten Faserbündeln mit der Thermoplast-Schmelze ermöglicht. In einer besonderen Ausführungsform (Beispiel 1) werden zwei genadelte Glasfasergewebe mit sehr hohem Flächengewicht (560 g m⁻²) zwischen drei Schmelzeschichten aus Polypropylen geführt, mit der Thermoplastschmelze getränkt und verpreßt. Das entstandene Halbzeug mit 2,7 mm dick, sein Flächengewicht beträgt 3400 g m⁻². Es ist somit für den Einsatz im Karosseriebau zu schwer. Es enthält zwar zwei Schichten aus Glasfasergewebe, die in eine Thermoplastmatrix eingebettet sind, jedoch keine Kernschicht im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Die EP-A 323 571 betrifft ein faserverstärktes Halbzeug aus einem thermoplastischen Polymeren und

einem durch Nadelung fixierten textilen Flächengebilde, bestehend aus mindestens zwei Schichten A aus orientierten Verstärkungsfasern und mindestens einer Schicht B aus nicht orientierten Fasern.

Die orientierten Fasern können zwar auch Gewebe mit zwei Orientierungsrichtungen sein, bevorzugt sind jedoch Gelege aus parallelen Endlosfasern. Die bevorzugten Schichtanordnungen sind ABAB, ABABAB und ABABABAB, d.h. das Halbzeug weist immer eine Wirrfaser-Außenschicht B auf. Derartige Verbundwerkstoffe zeigen aber eine zu geringe Biegesteifigkeit.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff hat eine Dicke von 1,2 bis 3, vorzugsweise von 1,5 bis 2,5 mm und ein Flächengewicht von vorzugsweise von 1000 bis 3200 g m⁻². Er besteht aus einer Thermoplastmatrix und Verstärkungsfasern. Als Thermoplaste kommen grundsätzlich alle bei erhöhter Temperatur schmelzbaren Kunststoffe in Frage. Bevorzugt sind Polyamide und Polyester, insbesondere Polyamid 6, Polyamid 6,6, Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat. Diese weisen gegenüber dem in DE-A 35 35 272 und EP-A 323 571 bevorzugten Polypropylen nicht nur eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit auf, sondern ergeben auch Verbundwerkstoffe mit höherer Steifigkeit. Polypropylen ist jedoch grundsätzlich auch geeignet.

Die Verbundwerkstoffe haben Sandwichstruktur mit zwei Deckschichten A und einer Kernschicht B. Die Deckschichten sind bevorzugt gleich dick; die Dicke der Kernschicht beträgt vorzugsweise 0,3 bis 2,5 mm, insbesondere 0,5 bis 1,5 mm.

Die Deckschichten enthalten erfindungsgemäß ein Glasfasergewebe mit einem Flächengewicht von 60 bis 800, vorzugsweise 120 bis 500 g m⁻², welches in eine Thermoplastmatrix eingebettet ist. Der Glasfasergehalt der Deckschichten beträgt 20 bis 60, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%. Es sind übliche Gewebe verwendbar, bei denen Endlosfasern in zwei oder mehr Vorzugsrichtungen orientiert sind.

Die Kernschicht dient im wesentlichen als billiger Abstandhalter zwischen den teuren Deckschichten sowie zur Erhöhung der Schubfestigkeit. Im einfachsten Fall besteht sie aus unverstärkten Thermoplasten, der aber mit dem Thermoplasten der Deckschichten verträglich sein muß, damit eine gute Haftung der Schichten gegeben ist. Bevorzugt sind die Thermoplasten in Deckschichten und Kernschicht die gleichen Kunststoffe. Der Thermoplast kann auch in geschäumter Form vorliegen oder kurzfaserverstärkt sein, wobei der Fasergehalt bis zu 50 Gew.-% betragen kann und die Faserlänge zwischen 0,01 und 3 mm beträgt. Diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs kann z.B. hergestellt werden durch Extrusion einer (gegebenenfalls Treibmittel oder Glasfasern enthaltenden) Thermoplastschmelze zwischen zwei Glasfasergeweben und Verpressen des Verbunds auf einer Doppelbandpresse.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kernschicht eine oder mehrere Glasfasermatten. Bevorzugt sind zwei Fasermatten, die übereinander angeordnet sind, wobei jeweils eine Faser-

matte mit dem benachbarten Glasfasergewebe der Deckschicht vernadelt ist. Das Gewichtsverhältnis von Fasermatten zu Fasergewebe im Verbundwerkstoff beträgt dabei 1:0,2 bis 1:18, vorzugsweise 1:0,25 bis 1:1.

Dieser bevorzugte Faserverbundwerkstoff wird beispielsweise hergestellt, indem man

a) auf ein Glasfasergewebe eine Wirrfaserschicht auflegt und beides miteinander vernadelt,

b) zwei solcher Faserverbunde derart zusammenführt, daß die Gewebe nach außen zu liegen kommen,

c) je einen Thermoplast-Schmelzestrom zwischen die beiden Faserverbunde sowie an deren Außen-seiten führt,

d) Thermoplastschmelze und Faserverbunde so miteinander verpreßt, daß die Fasern vollständig mit der Schmelze durchtränkt werden, und

e) den Verbund abkühlt und verfestigt.

Das Aufbringen der Wirrfaserschicht in Schritt a) kann entweder durch Aufstreuen von Schnittglasfasern einer Länge von 25 bis 100 mm auf das Gewebe oder durch kräuselndes Ablegen von Endlosfasern auf dem Gewebe geschehen. Das Vernadeln kann auf üblichen Nadelstühlen mit üblichen Filznadeln vorgenommen werden. Die Einstichzahl kann in weiten Grenzen zwischen 10 und 200 Einstichen pro cm^2 schwanken, bevorzugt liegt sie zwischen 20 und 100. Durch die Nadelung werden die Deckschichten mit der Kernschicht verbunden, so daß ein integrierter Verbund entsteht. Außerdem werden durch die Nadelung einige Glasfasern, insbesondere auch in dem Fasergewebe gebrochen, und Glasfaserbündel werden zerteilt, was die Tränkung mit der Thermoplastschmelze erheblich erleichtert.

Die Thermoplast-Schmelzeströme im Schritt c) können durch einen Extruder mit drei parallelen Breitschlitzdüsen erzeugt werden. Grundsätzlich ist es auch möglich, statt der beiden äußeren Schmelzeströme Thermoplastfolien zuzuführen, die dann im Schritt d) aufgeschmolzen werden.

Das Verpressen, Tränken und Verfestigen der Schritte e) und f) wird vorzugsweise auf einer Doppelbandpresse - wie z.B. in DE-B 29 48 235 beschrieben - durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Faserverbundwerkstoffe können durch Pressen und Stanzen thermoplastisch verformt und zu Automobilteilen, z.B. Bodenblechen, Heckklappen oder Motorhauben verarbeitet werden.

Die im Beispiel genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel

Auf einer Nadelanlage wurde auf einem durch Leinwandbindung gebundenen Gewebe mit einem Flächengewicht von 510 gm^{-2} Schnittfasern mit einem Flächengewicht von 150 g/m^2 abgelegt und gemeinsam zu einem integrieren Verbund vernadelt. Zwei dieser Verbunde wurden gemeinsam mit drei Schmelzeffilmen aus Polyamid 6 sowie Stabilisierungs- und Nukleierungsmitteln derart einer Doppelbandpresse zugeführt, daß die Gewebeschichten nach außen und die Wirrfaserschicht nach innen orientiert waren. Der Kunststoff penetrierte die Glasverbundschichten in der Heizpreßzone der Doppelbandpresse, und die flächige Bahn wurde in der Kühlpreßzone der Doppelbandpresse auf ca. 70°C abgekühlt. Die so gefertigte Sandwichstruktur hatte eine Dicke von 1,8 mm und ein Flächengewicht von 1400 gm^{-2} . Aus ihr wurden Proben für den Biegeversuch nach DIN EN 63 entnommen und der Biegeelastizitätsmodul bestimmt. Er betrug 12300 MPa .

Patentansprüche

1. Biegesteifer, flächiger Faserverbundwerkstoff mit einer Dicke von 1,2 bis 3 mm, bestehend aus einer Thermoplastmatrix und Verstärkungsfasern, gekennzeichnet durch folgenden Schichtaufbau:

A) zwei Deckschichten aus Glasfasergewebe mit einem Flächengewicht von jeweils 60 bis 800 gm^{-2} , eingebettet in eine Thermoplastmatrix, wobei der Glasfasergehalt 20 bis 60 Gew.-% beträgt,

B) eine Kernschicht aus Thermoplastmatrix, die gegebenenfalls bis zu 50 Gew.-% Glasfasern mit ungerichteter Faserorientierung enthalten kann.

2. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoplast ein Polyamid oder ein gesättigter Polyester ist.

3. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfasern der Kernschicht als Kurzfasern oder als Fasermatten vorliegen.

4. Faserverbundwerkstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfasern der Kernschicht in Form von zwei übereinander angeordneten Fasermatten vorliegen, die jeweils mit dem benachbarten Glasfasergewebe der Deckschichten vernadelt sind, wobei das Gewichtsverhältnis Fasermatten zu Fasergewebe zwischen 1:0,2 und 1:18 liegt.

5. Verfahren zur Herstellung des Faserverbundwerkstoffs nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) auf ein Glasfasergewebe eine Wurfaser-
schicht auflegt und beides miteinander verna-
delt, 5
- b) zwei solcher Faserverbunde derart zusam-
menführt, daß die Gewebe nach außen zu lie-
gen kommen, 10
- c) je einen Thermoplast-Schmelzestrom zwi-
schen die beiden Faserverbunde sowie an
deren Außenseiten führt, 15
- d) Thermoplastschmelze und Faserverbunde
so miteinander verpreßt, daß die Fasern voll-
ständig mit der Schmelze durchtränkt werden,
und 20
- d) den Verbund abkühlt und verfestigt.

25

30

35

40

45

50

55



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
17.04.1996 Patentblatt 1996/16

(43) Veröffentlichungstag A2:
21.02.1996 Patentblatt 1996/08

(21) Anmeldenummer: 95112675.4

(22) Anmeldetag: 11.08.1995

(51) Int. Cl.⁶: **B29C 70/08**, B29C 70/34
// B32B5/02, B29K67:00,
B29K77:00, B29K101:12,
B29K105:08, B29K105:10,
B29K105:12

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: 20.08.1994 DE 4429599

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Schlarb, Alois, Dr.
D-67146 Deldesheim (DE)
• Itemann, Peter, Dr.
D-68623 Lampertheim (DE)
• Dittmar, Harri
D-67271 Battenberg (DE)
• Wald, Hans Hubert
D-67071 Ludwigshafen (DE)

(54) **Biegesteifer Faserverbundwerkstoff**

(57) Die Erfindung betrifft einen biegesteifen, flächigen Faserverbundwerkstoff aus einer Thermoplastmatrix und Verstärkungsfasern, bestehend aus zwei Deckschichten A aus Glasfasergewebe mit einem Flächengewicht von 60 bis 800 g · m⁻², das in eine Thermoplastmatrix eingebettet ist, und einer Kernschicht aus der Thermoplastmatrix, die Glasfasern mit ungerichteter Faserorientierung enthalten kann. Bevorzugt enthält die Kernschicht zwei Glasmatten, die mit den Glasgeweben der Deckschichten vernadelt sind.

EP 0 697 275 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 95 11 2675

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X,D	EP-A-0 323 571 (BASF) * Ansprüche 1-3 * * Spalte 3, Zeile 22 - Zeile 36 *	1-4	B29C70/08 B29C70/34 //B32B5/02, B29K67:00, B29K77:00, B29K101:12, B29K105:08, B29K105:10, B29K105:12
X	EP-A-0 507 322 (YOSHIDA K. K. K.) * Seite 4, Zeile 50 - Zeile 54; Abbildung 1B * * Seite 5, Zeile 7 - Zeile 19 * * Seite 5, Zeile 20 - Zeile 25 *	1-3	
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18 no. 616 (M-1710) ,24.November 1994 & JP-A-06 238659 (KAWASAKI STEEL CORP.) 30.August 1994, * Zusammenfassung; Abbildung 2 *	1,3	
X A	EP-A-0 133 119 (ACIERS ET OUTILL. PEUGEOT) * Seite 2, Zeile 7 - Zeile 16 * * Ansprüche 1,5,11,12 *	1-4 5	
X	FR-A-1 411 011 (FAIREY) * Seite 2, Zeile 16 - Zeile 25; Abbildung 1 *	1,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) B29C
A	GB-A-1 370 787 (MARLING IND. LTD.) * Seite 2, Zeile 86 - Zeile 97; Abbildung 4 * * Seite 3, Zeile 14 - Zeile 35; Abbildung 7 * * Anspruch 5 *	1,3,4	
A	FR-A-2 511 637 (ALBANY INTERN. CORP.) * das ganze Dokument *	4	
A	US-A-2 960 424 (P. U. S. BJORHOLM) * Spalte 3, Zeile 12 - Zeile 20; Abbildung 2 *	1,3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 27.Februar 1996	Prüfer Fregosi, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 Q12 (P04C03)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.